

PRODUCTION OF SULFONIUM SALT

Patent number: JP11269169
Publication date: 1999-10-05
Inventor: OZAKI TORU; TANIGUCHI NOBUO; YOKOSHIMA MINORU
Applicant: NIPPON KAYAKU CO LTD
Classification:
- International: C07D335/16; C08F2/46; C08F4/00
- european:
Application number: JP19980090697 19980320
Priority number(s):

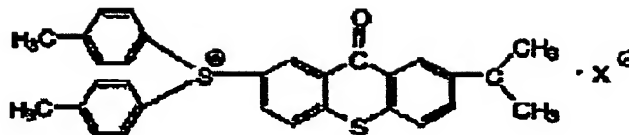
Also published as:

 JP11269169 (

Abstract of JP11269169

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject high-purity compound in a high yield, by reacting a diaryl sulfoxide with a thioxanthone compound in the presence of acetic anhydride and sulfuric acid and carrying out a salt exchange reaction.

SOLUTION: A diaryl sulfoxide (e.g. diphenyl sulfoxide, 4,4'-difluorodiphenyl sulfoxide or the like) is reacted with 100 pts.wt. of a thioxanthone compound (e.g. 2,4-diethylthioxanthone, 2,4-dipropylthioxanthone) in the presence of 250-700 pts.wt. of acetic anhydride and 150-250 pts.wt. of sulfuric acid (preferably concentrated sulfuric acid) at 0-100 deg.C for 3-10 hours and, if necessary, subjected to a salt exchange reaction to give the objective compound. The amount of acetic anhydride is 50-1,000 pts.wt. based on 100 pts.wt. of sulfuric acid. The compound is preferably a 2-isopropylthioxanthone 4,4'-dimethyldiphenylsulfonium salt of the formula.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-269169

(43) 公開日 平成11年(1999)10月5日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

C 0 7 D 335/16

C 0 7 D 335/16

C 0 8 F 2/46

C 0 8 F 2/46

4/00

4/00

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平10-90697

(22) 出願日 平成10年(1998) 3 月20日

(71) 出願人 000004086

日本化薬株式会社

東京都千代田区富士見 1 丁目11番 2 号

(72) 発明者 尾崎 徹

埼玉県北葛飾郡鷺宮町桜田 3 - 8

(72) 発明者 谷口 信雄

埼玉県浦和市井沼方263

(72) 発明者 横島 実

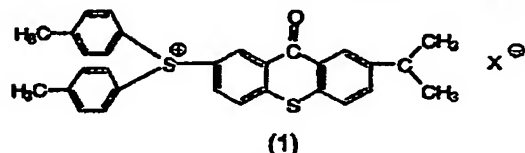
茨城県取手市井野台 4 - 6 - 32

(54) 【発明の名称】 スルホニウム塩の製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 光カチオン重合開始剤に用いるチオキサントサン化合物のジアリールスルホニウム塩を高純度、高収率で得る方法及びこれにより得られる化合物の提供。

【解決手段】 無水酢酸と硫酸の存在下に、ジアリールスルホキシドとチオキサントン化合物とを反応させ、必要に応じ塩交換反応を行うチオキサントン化合物のジアリールスルホニウム塩の製造方法。及び、これにより得られる式(1)で表される2-イソプロピルチオキサントンの4, 4'-ジメチルジフェニルスルホニウム塩。



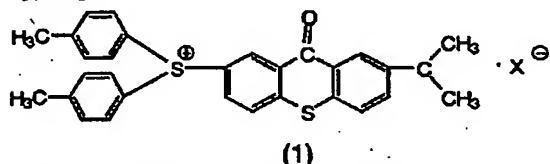
(式中、Xは対イオンである。)

【特許請求の範囲】

【請求項1】無水酢酸と硫酸の存在下に、ジアリールスルホキシドとチオキサントン化合物とを反応させ、必要に応じ塩交換反応を行うことを特徴とするチオキサントン化合物のジアリールスルホニウム塩の製造方法。

【請求項2】下記式(1)

【化1】



(式中、Xは対イオンである。)で表される2-イソプロピルチオキサントンの4, 4'-ジメチルジフェニルスルホニウム塩。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光カチオン重合開始剤として有用なスルホニウム塩の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】ジアリールスルホキシドとチオキサントン化合物とを反応させてチオキサントン化合物のジアリールスルホニウム塩を得る方法として、五酸化リン、濃硫酸、無水酢酸等の脱水剤中で縮合反応させる方法が特開平9-12614号公報に記載されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、実施例によると、無水酢酸と高価なメタンスルホン酸を併用して縮合反応を行っているため、コスト高という問題があり、より安価な製造方法の開発が望まれている。

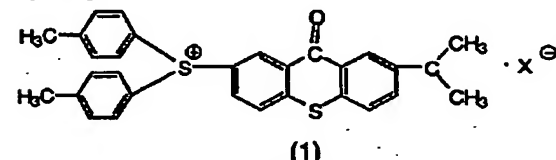
【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記の課題を解決するため鋭意研究の結果、無水酢酸と硫酸の混合溶媒を使用すると、収率良く、高純度のスルホニウム塩が得られることを見出した。すなわち、本発明は、

(1) 無水酢酸と硫酸の存在下に、ジアリールスルホキシドとチオキサントン化合物とを反応させることを特徴とするチオキサントン化合物のジアリールスルホニウム塩の製造方法、(2) 下記式(1)

【0005】

【化2】



【0006】(式中、Xは対イオンである。)で表される2-イソプロピルチオキサントンの4, 4'-ジメチルジフェニルスルホニウム塩。に関する。

【0007】本発明に使用するジアリールスルホキシド

としては、例えばジフェニルスルホキシド、4, 4'-ジハロゲンジフェニルスルホキシド、4, 4'-ジ(C1~C4)アルキルジフェニルスルホキシド、4, 4'-ジ(C1~C4)アルコキシジフェニルスルホキシド等のジフェニルスルホキシド類が挙げられる。4, 4'-ジハロゲンジフェニルスルホキシドとしては、例えば4, 4'-ジフルオロジフェニルスルホキシド、4, 4'-ジブロムジフェニルスルホキシド、4, 4'-ジクロロジフェニルスルホキシド等が、4, 4'-ジ(C1~C4)アルキルジフェニルスルホキシドとしては、例えば4, 4'-ジメチルジフェニルスルホキシド、4, 4'-ジエチルジフェニルスルホキシド等が、4, 4'-ジ(C1~C4)アルコキシジフェニルスルホキシドとしては、例えば4, 4'-ジメトキシジフェニルスルホキシド等がそれぞれあげられる。

【0008】チオキサントン化合物としては、例えば2, 4-ジエチルチオキサントン、2, 4-ジブチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2, 3, 4-トリメチルチオキサントン等のモノ、ジもしくはトリ(C1~C4)アルキルチオキサントン、1-メチル-4-クロロチオキサントン、1, 2-ジメチル-4-クロロチオキサントン、1, 3-ジメチル-4-クロロチオキサントン等のモノもしくはジ(C1~C4)アルキル-ハロゲン-チオキサントン、2-ヒドロキシ-3, 4-ジメチルチオキサントン、1-メチル-4-ヒドロキシ-チオキサントン等のモノもしくはジ(C1~C4)アルキル-ヒドロキシ-チオキサントン、2-クロロチオキサントン等のハロゲンチオキサントン、1-クロロ-4-ブトキシチオキサントン等のハロゲン-(C1~C4)アルコキシチオキサントン、1-メトキシチオキサントン、2-メトキシチオキサントン、3-メトキシチオキサントン、4-メトキシチオキサントン、3-エトキシチオキサントン等の(C1~C4)アルコキシチオキサントン、3-ニトロチオキサントン、1, 3, 4-トリメチル-2-オキシカルボニルメチルチオキサントン、2-オキシカルボニルメチル-4-メチルチオキサントン、2-フェニルチオキサントン、1-カルボニルオキシメチルチオキサントン、1-カルボニルオキシエチル-3-ニトロチオキサントン、1-カルボニルオキシエチル-3-エトキシチオキサントン等を挙げることができる。

【0009】本発明のジアリールスルホキシドとチオキサントン化合物との縮合は、無水酢酸と硫酸の混合液の存在下、0~100℃の範囲の温度で実施することができる。無水酢酸と硫酸の使用量は、チオキサントン化合物100重量部に対して、硫酸は100~300重量部が好ましく、特に好ましくは150~250重量部であり、無水酢酸は100~1000重量部が好ましく、特に好ましくは250~700重量部である。両者の使用割合は、硫酸100重量部に対して、無水酢酸は50~

1000重量部である。硫酸は濃硫酸（通常は濃度98%）が好ましい。又、ジアリールスルホキシドとチオキサントン化合物とをほぼ等当量で使用するのが好ましい。しかし、チオキサントン化合物1当量に対してジアリールスルホキシドを1～1.5当量で変化させても有効な結果が得られる。反応時間は、ジアリールスルホキシドとチオキサントン化合物の種類と攪拌の程度により、3～10時間とすることができる。

【0010】この方法では、通常スルホニウムの硫酸塩もしくは酢酸塩として得られるが、この反応液から塩交換により、直接所望のスルホニウム塩を得ることができる。即ち、反応液を水と一緒にした後、ヘキサフルオロ金属のアルカリ金属塩（例えば NaSbF_6 、 NaPF_6 、 NaAsF_6 、 KSbF_6 、 KPF_6 、等）またはアルカリ金属テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート塩（例えば $\text{LiB}(\text{PhF}_2)_4$ 、等）、半金属塩を添加することによってメタセシス（複分解）反応を起こさせることができる。上記のスルホニウムのヘキサフルオロ金属、半金属塩またはテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート塩の回収は、デカンテーション、または有機溶剤（例えば、エタノール、アセトンニトリル、ジクロロエタン、トルエン、メチルエチルケトン等）からの再結晶といったような標準的な技術によって行うことができる。

【0011】これらの方法で得られるスルホニウム塩としては、例えば上記式(1)の化合物が挙げられる。この化合物は、光カチオン重合開始能が高く、又生体に対する安全性の高いものである。上記式(1)において、Xの対イオンとしては、例えば硫酸イオン、酢酸イオン、 SbF_6^- イオン、 PF_6^- イオン、 AsF_6^- イオン、 $\text{B}(\text{PhF}_2)_4^-$ イオン（テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボウ素イオン）等があげられる。

【0012】本発明に従って製造されるスルホニウムのヘキサフルオロ金属、半金属またはテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート塩は、カチオン重合性物質の光重合を実施する際に光重合開始剤として使用することができる。カチオン重合性物質としては、例えばエポキシ樹脂、スチレン系化合物、ビニルエーテル系化合物等のカチオン重合性ビニル化合物、更にはスピロオルソエステル、ビシクロオルソエステル、スピロオルソカーボナート、オキセタン化合物等の環状エーテル類が挙げられる。これらカチオン重合性物質は単独でも2種以上の混合物でもかまわない。

【0013】エポキシ樹脂としては、従来、公知の芳香族エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、脂肪族エポキシ樹脂、更にはエポキシド単量体類、エビスアルファイド単量体類が挙げられる。ここで、芳香族エポキシ樹脂として例示すれば、少なくとも1個の芳香族核を有する多価フェノールまたはそのアルキレンオキシサイド付加体のポリグリシジルエーテルであって、例えばビスフェノール

A、ビスフェノールF、ビスフェノールS等のビスフェノール化合物またはビスフェノール化合物のアルキレンオキシサイド（例えばエチレンオキシサイド、プロピレンオキシサイド、ブチレンオキシサイド等）付加体とエビクロルヒドリンとの反応によって製造されるグリシジルエーテル類、ノボラック型エポキシ樹脂類（例えば、フェノール・ノボラック型エポキシ樹脂、クレゾール・ノボラック型エポキシ樹脂、臭素化フェノール・ノボラック型エポキシ樹脂等）、トリスフェノールメタントリグリシジルエーテル等が挙げられる。

【0014】また、脂環式エポキシ樹脂としては、例えば3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、ビス-(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジベート、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル-5,5-スビロー-3,4-エポキシ)シクロヘキサノン-メタジオキサン、ビス(2,3-エポキシシクロペンチル)エーテル、EHPE-3150（ダイセル化学工業（株）製、脂環式エポキシ樹脂、軟化点71℃）、エポフレンドA1005（ダイセル化学工業（株）製、スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体のエポキシ化物）等が挙げられる。

【0015】更に脂肪族エポキシ樹脂の例としては、脂肪族多価アルコールまたはそのアルキレンオキシサイド付加物のポリグリシジルエーテルがあり、その代表例としては、1,4-ブタンジオールのジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサジオールのジグリシジルエーテル、グリセリンのトリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンのトリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールのジグリシジルエーテル、プロピレングリコールのジグリシジルエーテル、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン等の脂肪族多価アルコールに1種または2種以上のアルキレンオキシサイド（エチレンオキシサイド、プロピレンオキシサイド）を付加することにより得られるポリエーテルポリオール（ポリグリシジルエーテル）が挙げられる。更にエポキシド単量体類の例としては、脂肪族高級アルコールのモノグリシジルエーテルやフェノール、クレゾール、ブチルフェノールまたは、これらにアルキレンオキシサイドを付加することにより得られるポリエーテルアルコールのポリグリシジルエーテル等が挙げられる。

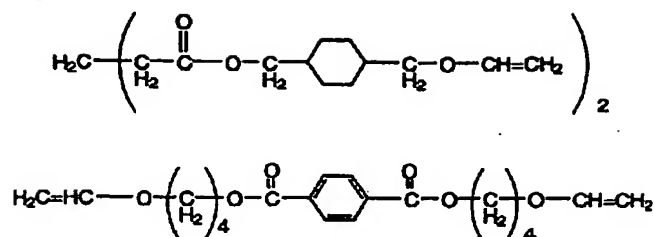
【0016】カチオン重合性ビニル化合物としては、例えばトリエチレングリコールジビニルエーテル、テトラエチレングリコールジビニルエーテル、シクロヘキサ-1,4-ジメチロールジビニルエーテル、1,4-ブタジエンジビニルエーテル、及び下記のビニル化合物等が挙げられる。

【0017】

【化3】

5

6



【0018】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に具体的に説明する。

【0019】実施例1

無水酢酸750gと硫酸250gを混合、溶解し、これに2-イソプロピルチオキサントン127gを仕込み、液温を40℃にして4, 4'-ジメチルジフェニルスルホキシド115gを約2.5時間で分割して仕込む。次いで40℃で2.5時間反応後、45℃で2.5時間反応を行ない、次に反応混合物を1Lの水に注ぎ入れ、25%苛性ソーダ水溶液でpH4~6に調節し、静置し、下層(水槽)を排水する。上層に水2.5Lを入れ、活性炭25gを入れ50℃で1時間攪拌し、次いでろ過し、ろ液にトルエン1200gを加え、更にKSbF₆ 124gを少量ずつ加え、20分攪拌後、静置し、上層を排水し、下層に15%食塩水を1000gを加え、攪拌、静置する。下層を排水した後、トルエンを減圧下約60℃で留去し、反応物(固体)300gを得た。融点は107.6~117.2℃であった。生成物の構造式は上記式(1)において、Xの対イオンがSbF₆、陰イオンのものであり、元素分析の結果は計算値にほぼ一致した。又、HPLCの面積比からの純度は93%であっ

た。

【0020】実施例2. 実施例1中、KSbF₆ 124gをKPF₆ 85gに変更する以外は、実施例1と同様にして、反応物(固体)241gを得た。融点は117.8~127.3℃であった。生成物の構造式は上記式(1)において、Xの対イオンがPF₆、陰イオンのものであり、元素分析の結果は計算値にほぼ一致した。又、HPLCの面積比からの純度は94%であった。

【0021】

【発明の効果】本発明の製造法によれば、収率よく、高純度でスルホニウム塩を得ることができる。又これらスルホニウムヘキサフルオロ金属塩、半金属塩またはテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート塩は、カチオン重合性物質の光重合を実施する際に光重合開始剤として使用することができる。本発明の式(1)で表される2-イソプロピルチオキサントンの4, 4'-ジメチルジフェニルスルホニウム塩は、高純度で得ることができ、各種の光重合性樹脂との相溶性にすぐれ、厚膜硬化や隠蔽力の高い添加剤(例えば顔料)を使用する光重合性樹脂組成物の硬化に好適である。又、生体に対する安全性の高いものである。